



등록특허 10-2322420



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월04일

(11) 등록번호 10-2322420

(24) 등록일자 2021년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0123473

(22) 출원일자 2014년09월17일

심사청구일자 2019년08월07일

(65) 공개번호 10-2015-0032495

(43) 공개일자 2015년03월26일

(30) 우선권주장

14/030,126 2013년09월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2006519490 A*

US20090202816 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨эм피 홀딩
스 인코포레이티드

미국 19713 멜라웨어 뉴아크 벨레부 로드 451

(72) 발명자

이 구오

미국 19702 멜라웨어 뉴와크 크리스티나 플레이스
16 더블유.

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 저결점의 화학적 기계적 폴리싱 조성물

(57) 요약

본 발명은 초기 성분으로서: 물, 콜로이드성 실리카 연마제; 및 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하는, 실리콘 산화물을 함유하는 기판을 폴리싱하기 위한 저결점의 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법으로서,

기판(여기서 기판은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하는 단계;

화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하는 단계;

폴리싱 표면을 가진 화학적 기계적 폴리싱 패드를 제공하는 단계;

화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에 또는 근접하여, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면상에 분산하는 단계; 및

화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에서 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 동적 접촉(dynamic contact)을 생성시키는 단계;를 포함하며,

기판은 폴리싱되고, 실리콘 산화물의 일부가 기판으로부터 제거되며,

상기 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 초기 성분으로서:

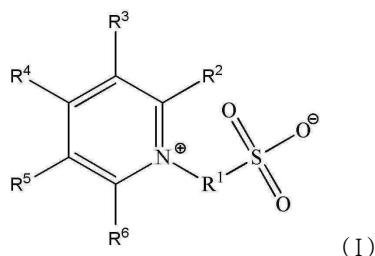
물;

0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 및

0.001 내지 5 wt%의 하기 화학식 (I)에 따른 첨가제;를 포함하며;

여기서, 상기 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 내포 화합물(inclusion compound)을 0.0000000001 wt% 미만으로 함유하고, 상기 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 산화제를 0.0000000001 wt% 미만으로 함유하는,

기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법:



상기 화학식 I에서, R¹은 C₁₋₈ 알킬 그룹이고; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹에서 선택된다.

청구항 2

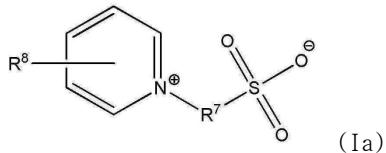
제1항에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 10 이상의 pH를 나타내는, 화학적 기계적 폴리싱 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 분당 93 회전의 테이블(platen) 속도, 분당 87 회전의 캐리어 속도, 200 ml/min의 화학적 기계적 폴리싱 조성물 유속, 300 mm 폴리싱 기계에 대한 20.68 kPa의 명목상 하향력 을 사용(여기에서 화학적 기계적 폴리싱 패드는 폴리우레탄 내재 부직 패드이다)하여 1,000 Å/min 이상의 TEOS 제거율을 나타내는, 화학적 기계적 폴리싱 방법.

청구항 4

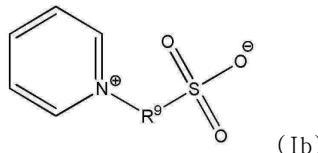
제1항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 첨가제가 다음 화학식 (Ia)에 따르는 것인, 화학적 기계적 폴리싱 방법:



상기 화학식 (Ia)에서, R⁷은 C₁₋₈ 알킬 그룹이고, R⁸은 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹에서 선택된다.

청구항 5

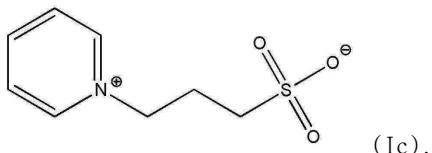
제1항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 첨가제가 다음 화학식 (Ib)에 따르는 것인, 화학적 기계적 폴리싱 방법:



상기 화학식 (Ib)에서, R⁹은 C₁₋₈ 알킬 그룹이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 첨가제가 다음 화학식 (Ic)에 따르는 것인, 화학적 기계적 폴리싱 방법:



청구항 7

제1항에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 1,000 Å/min 이상의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 0.16 μm 보다 큰 크기를 갖는 후(post)폴리싱 SP1 결점 총수를 70 이하로 구현하는, 화학적 기계적 폴리싱 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 1,000 Å/min 이상의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 0.16 μm 보다 큰 크기를 갖는 후(post)폴리싱 SP1 스크래치 총수를 25 이하로 구현하는, 화학적 기계적 폴리싱 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 1,000 Å/min 이상의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 0.16 μm 보다 큰 크기를 갖는 후(post)폴리싱 SP1 결점 총수를 70 이하로 구현하며; 화학적 기계적 폴리싱 조성물이, 0.16 μm 보다 큰 크기를 갖는 후(post)폴리싱 SP1 스크래치 총수를 25 이하로 구현하는, 화학적 기계적 폴리싱 방법.

청구항 10

작제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학적 기계적 폴리싱 분야에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 초기 성분으로서 물, 콜로이드성 실리카 연마제, 및 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하는 저결점의 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 집적회로와 기타 전자 디바이스의 제조에 있어서, 전도성, 반도성 및 유전체 물질의 다중층은 반도체 웨이퍼의 표면에 침착되거나 그 표면에서 제거된다. 전도성, 반도성 및 유전체 물질의 박층은 다양한 침착방법으로 침착될 수 있다. 최근의 가공에 있어서 일반적인 침착방법은 스퍼터링(sputtering)이라고도 알려진 물리적 증착(PVD), 화학적 증착(CVD), 플라즈마(plasma-enhanced) 화학증착(PECVD), 및 전기화학적 도금(ECP)을 포함한다.
- [0003] 물질층들은 순차적으로 침착 및 제거되므로 웨이퍼의 최표면은 비평탄성이 된다. 후속하는 반도체 가공(예를 들어, 금속화)은 평평한 표면을 갖는 웨이퍼를 필요로 하기 때문에 웨이퍼는 평탄화되어야 한다. 평탄화(planarization)는, 예컨대 거친 표면, 응집 물질, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 물질 등의 바람직하지 않은 표면 지형 및 표면 결점을 제거하는 데 유용하다.
- [0004] 화학적 기계적 평탄화, 또는 화학적 기계적 폴리싱(CMP)은 반도체 웨이퍼 같은 기판을 평탄화하는데 사용되는 통상적 기술이다. 일반적 CMP에서, 웨이퍼는 캐리어 어셈블리에 장착되어 CMP 장치의 폴리싱 패드와 접촉하도록 위치한다. 캐리어 어셈블리는 제어할 수 있는 압력을 웨이퍼에 제공하고 이것을 폴리싱 패드에 대해 가압한다. 패드는 외부 구동력에 의해 웨이퍼에 대해 이동(예를 들어, 회전)된다. 그와 동시에, 폴리싱 조성물("슬러리") 또는 다른 폴리싱 용액이 웨이퍼와 폴리싱 패드 사이에 제공된다. 따라서, 웨이퍼 표면이 폴리싱되고 패드 표면과 슬러리의 화학적 및 기계적 작용에 의해 평탄하게 된다.
- [0005] 화학적 기계적 평탄화는 일반적으로 얇은 트렌치 격리(STI) 층 상, 및 반도체 디바이스의 제조에서 층간 유전체(ILD) 또는 금속 간 유전체(IMD) 층 상에 사용된다. 이러한 유전체 층은 인접 반도체와 전도성 경로 사이에서 전기적 절연층으로서 작용한다. 침착된 유전체 물질은 대개 반도체 디바이스에서 얇은 트렌치 격리 구조 또는 층간 유전체 절연체로 지칭된다. 이러한 구조를 형성하는데 있어서, 결점(예를 들어, 스크래치)을 생성하지 않으면서 신속하게 적합한 평탄성(planarity)으로 유전체 물질(예를 들어, 실리콘 산화물)을 폴리싱하는 것과 관련하여 문제가 있다. 반도체 디바이스에서 구조의 크기는 계속 줄기 때문에 성능 기준이 일단 폴리싱 유전체 물질의 평탄화와 결점도에 허용가능한 것은 점점 허용가능할 수 없게 된다. 한번 허용가능한 것으로 간주된 스크래치는 수율을 제한한다.
- [0006] 유전체 층 폴리싱에 대해 확실하게 개선된 결점도를 갖는 평탄화 조성물을 제공하는 화학적 기계적 평탄화 방법에서 사용하기 위한 폴리싱 제제가 미국 특허 제6,322,600호(Brewer 등)에 기술되었다. Brewer 등은 구형의 단분산(monodisperse) 알킬실리케이트 입자를 포함하는 알코졸(alkosol)(여기에서 적어도 90 wt%의 입자가 중량 평균직경이 20% 이하로 상이한 직경을 갖는다), 및 0 내지 9 wt% 범위로 알코올을 포함하는 액체 담체, 염기 및 나머지 물을 포함하는, pH가 9 내지 11.5인 평탄화 조성물을 기술하였다.

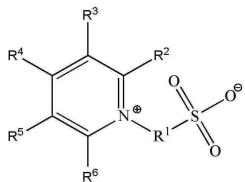
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그럼에도 불구하고, 반도체 시스템의 제조에서 사용하기 위한 디바이스 디자인의 동적 필드를 지지하기 위해 변화하는 디자인 요구를 만족하는 폴리싱 특성의 바람직한 균형을 제공하도록 제제화된 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 지속적으로 요구되고 있다. 예를 들어, 저결점의 유전체 폴리싱 성능과 함께 조절된 실리콘 산화물 제거 속도를 나타내는 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 초기 성분으로서: 물, 0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 0.001 내지 5 wt%의 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하며; <0.0000000001 wt%의 내포 화합물(inclusion compound)을 함유하고; <0.0000000001 wt%의 산화제를 함유하는, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다:



[0009]

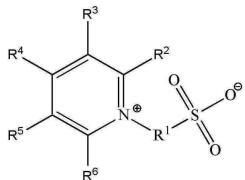
I

[0010]

상기 화학식 I에서, R¹은 C₁₋₈ 알킬 그룹이고; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹에서 선택된다.

[0011]

본 발명은 초기 성분으로서: 물, 0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 0.001 내지 5 wt%의 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하며; <0.0000000001 wt%의 내포 화합물(inclusion compound)을 함유하고; <0.0000000001 wt%의 산화제를 함유하며; ≥10의 pH를 나타내는, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다:



[0012]

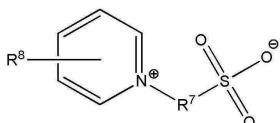
I

[0013]

상기 화학식 I에서, R¹은 C₁₋₈ 알킬 그룹이고; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹에서 선택된다.

[0014]

본 발명은 초기 성분으로서: 물, 0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 0.001 내지 5 wt%의 화학식 Ia에 따른 첨가제를 포함하며; <0.0000000001 wt%의 내포 화합물을 함유하고; <0.0000000001 wt%의 산화제를 함유하는, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다:



[0015]

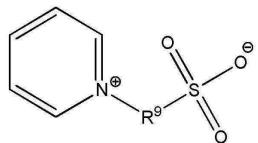
Ia

[0016]

상기 화학식 Ia에서, R⁷은 C₁₋₈ 알킬 그룹이고, R⁸은 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹에서 선택된다.

[0017]

본 발명은 초기 성분으로서: 물, 0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 0.001 내지 5 wt%의 화학식 Ib에 따른 첨가제를 포함하며; <0.0000000001 wt%의 내포 화합물을 함유하고; <0.0000000001 wt%의 산화제를 함유하는, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다:



[0018]

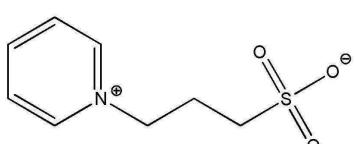
Ib

[0019]

상기 화학식 Ib에서, R⁹은 C₁₋₈ 알킬 그룹이다.

[0020]

본 발명은 초기 성분으로서: 물, 0.1 내지 40 wt%의 콜로이드성 실리카 연마제; 0.001 내지 5 wt%의 화학식 Ic에 따른 첨가제를 포함하며; <0.0000000001 wt%의 내포 화합물을 함유하고; <0.0000000001 wt%의 산화제를 함유하는, 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공한다:



[0021]

Ic

[0022] 본 발명은 기판(여기서 기판은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하고; 본 발명에 따른 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드에 폴리싱 표면을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면에 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에 또는 근접하여 분산하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉(dynamic contact)을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하는 기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법을 제공하고; 여기에서 기판을 폴리싱하고; 실리콘 산화물 일부를 기판으로부터 제거한다.

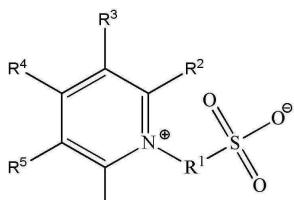
[0023] 본 발명은 기판(여기서 기판은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하고; 본 발명에 따른 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드에 폴리싱 표면을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면에 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에 또는 근접하여 분산하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉(dynamic contact)을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하는 기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법을 제공하고; 여기에서 기판을 폴리싱하고; 실리콘 산화물 일부를 기판으로부터 제거하며; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ 의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후(post)폴리싱 SP1 결점 총수를 70 이하로 구현할 수 있다.

[0024] 본 발명은 기판(여기서 기판은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하고; 본 발명에 따른 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드에 폴리싱 표면을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면에 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에 또는 근접하여 분산하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하는 기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법을 제공하고; 여기에서 기판을 폴리싱하고; 실리콘 산화물 일부를 기판으로부터 제거하며; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ 의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후(post)폴리싱 SP1 스크래치 총수를 25 이하로 구현할 수 있다.

[0025] 본 발명은 기판(여기서 기판은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하고; 본 발명에 따른 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드에 폴리싱 표면을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면에 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면에 또는 근접하여 분산하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하는 기판의 화학적 기계적 폴리싱 방법을 제공하고; 여기에서 기판을 폴리싱하고; 실리콘 산화물 일부를 기판으로부터 제거하며; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ 의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후(post)폴리싱 SP1 결점 총수를 70 이하로 구현할 수 있고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후(post)폴리싱 SP1 스크래치 총수를 25 이하로 구현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 실리콘 산화물을 포함하는 기판을 폴리싱하기 위해 디자인되었다. 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 초기 성분으로서 다음 화학식 I에 따른 첨가제를 포함한다:



I

[0027]

[0028] 상기 화학식 I에서, R^1 은 C_{1-8} 알킬 그룹이고; R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C_{1-8} 알킬 그룹에서 선택된다.

[0029]

화학식 I에 따른 첨가제는 화학적 기계적 폴리싱 조성물에서 콜로이드성 실리카 연마제를 시간에 따른 응집으로부터 안정화하는 한편, 콜로이드성 실리카 연마제의 전하 전도도 및 제타(zeta) 포텐셜에 대한 최소한의 효과를 갖는다.

[0030] 화학적 기계적 폴리싱 조성물에서 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하여 발생한 실리콘 산화물의 제거율(Å/min) 변화와 관련하여 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "실질적으로 변하지 않는"이란 용어는 실리콘 산화물의 제거율이 ≤ 10%까지 변하는 것을 의미한다. 즉, 다음 식은 실리콘 산화물 제거율이 실질적으로 변하지 않았을 때 만족된다:

$$((B_0 - B)/B_0) * 100 \leq 10$$

[0032] 상기 식에서, B는 초기 성분으로서 화학식 I에 따른 첨가제를 함유하는 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물의 실리콘 산화물 제거율(Å/min)이고; B_0 는 화학식 I에 따른 첨가제가 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 없는 것을 제외한 동일 조건 하에서 얻어진 실리콘 산화물 제거율이다.

[0033] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물에서 화학식 I에 따른 첨가제를 포함하여 얻어진 결점도 성능을 기술하기 위해 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "향상된 폴리싱 결점도 성능"이란 용어는 다음 식을 만족하는 것을 의미한다:

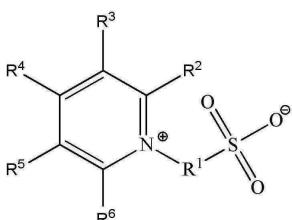
$$X < X_0$$

[0035] 상기 식에서 X는 실시예에 기재된 폴리싱 조건 하에 측정된, 초기 성분으로서 본 발명의 화학식 I에 따른 첨가제를 함유하는 화학적 기계적 폴리싱 조성물의 결점도(즉, 후기 CMP/불화수소 스크래치)이고; X_0 는 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 화학식 I에 따른 첨가제를 함유하지 않는 것을 제외하고 동일한 조건 하에 얻어진 결점도(즉, 후기 CMP/불화수소 스크래치)이다.

[0036] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 함유된 물은 바람직하게 적어도 탈이온화하거나 중류하여 부수적인 불순물을 제한한다.

[0037] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 초기 성분으로서: 0.1 내지 40 wt% (바람직하게, 5 내지 25 wt%; 더욱 바람직하게, 10 내지 20 wt%; 가장 바람직하게, 14 내지 17 wt%)의 콜로이드성 실리카 연마제를 포함한단. 바람직하게, 콜로이드성 실리카 연마제는 ≤ 200 nm (더욱 바람직하게 10 내지 200 nm; 보다 더 바람직하게, 70 내지 170 nm; 가장 바람직하게 100 내지 150 nm)의 평균입자크기를 나타낸다. 바람직하게, 콜로이드성 실리카 연마제는 비구형의 연장된 형태를 나타낸다. 가장 바람직하게, 콜로이드성 실리카 연마제는 헤마タイト(hematite) 땅콩형 형태를 나타낸다.

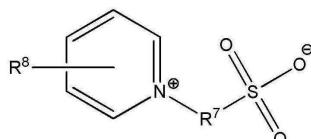
[0038] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 바람직하게 초기 성분으로서: 0.001 내지 5 wt%(바람직하게, 0.1 내지 1 wt%; 더욱 바람직하게, 0.25 내지 0.75 wt%; 가장 바람직하게, 0.5 내지 0.7 wt%)의 화학식 I에 따른 첨가제를 포함한다:



I

[0039]

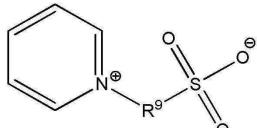
[0040] 상기 화학식 I에서, R^1 은 C_{1-8} 알킬 그룹(바람직하게, C_{1-5} 알킬 그룹; 더욱 바람직하게, C_{2-4} 알킬 그룹; 가장 바람직하게, C_3 알킬 그룹)이고; R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C_{1-8} 알킬 그룹(바람직하게, 수소, 하이드록실 그룹 및 C_{1-5} 알킬 그룹; 더욱 바람직하게, 수소 및 C_{1-5} 알킬 그룹; 가장 바람직하게 수소)에서 선택된다. 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 초기 성분으로서: 화학식 I에 따른 첨가제(여기서, 화학식 I에 따른 첨가제는 다음 화학식 Ia에 따른다)를 포함한다:



Ia

[0041]

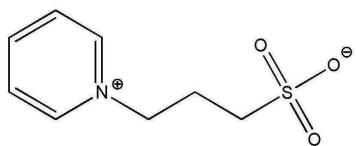
[0042] 상기 화학식 Ia에서, R⁷은 C₁₋₈ 알킬 그룹(바람직하게, C₁₋₅ 알킬 그룹; 더욱 바람직하게, C₂₋₄ 알킬 그룹; 가장 바람직하게, C₃ 알킬 그룹)이고; R⁸은 수소, 할로겐, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₈ 알킬 그룹(바람직하게, 수소, 하이드록실 그룹 및 C₁₋₅ 알킬 그룹; 더욱 바람직하게, 수소 및 C₁₋₅ 알킬 그룹; 가장 바람직하게 수소)에서 선택된다. 더욱 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 초기 성분으로서: 화학식 I에 따른 첨가제(여기서, 화학식 I에 따른 첨가제는 다음 화학식 Ib에 따른 것이다)를 포함한다:



Ib

[0043]

[0044] 상기 화학식 Ib에서, R⁹은 C₁₋₈ 알킬 그룹(바람직하게, C₁₋₅ 알킬 그룹; 더욱 바람직하게, C₂₋₄ 알킬 그룹; 가장 바람직하게, C₃ 알킬 그룹)이다. 가장 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 바람직하게 초기 성분으로서: 화학식 I에 따른 첨가제(여기서, 화학식 I에 따른 첨가제는 다음 화학식 Ic에 따른 것이다)를 포함한다:



Ic

[0045]

[0046] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 바람직하게 pH ≥ 10 (더욱 바람직하게, pH 10 내지 12; 가장 바람직하게, 10 내지 11)에서의 폴리싱을 위해 디자인되었다. 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 임의로 무기 및 유기 pH 조절제를 포함할 수 있다. 바람직하게, 임의의 pH 조절제는 무기산 또는 무기염기에서 선택된다. 가장 바람직하게, 임의의 pH 조절제는 질산, 황산, 염산, 인산, 황산칼륨 및 수산화칼륨에서 선택된다.

[0047]

[0047] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서 사용된 화학적 기계적 폴리싱 조성물의 농축물은 임의로 바람직하게 내포 화합물을 포함하지 않는다. 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "내포 화합물"이란 용어는 다른 이온, 원자 또는 분자를 동정하고 분자 또는 분자 응집물 내에 형성된 공동에서 다양한 상호작용에 의해 이들을 포집하는 화합물을 의미한다(예를 들어, 사이클로헥스트린, 사이클로판(cyclo-phane), 중성 폴리리간드, 사이클릭 폴리음이온, 사이클릭 폴리양이온, 및 사이클릭 웹터드). 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "내포 화합물이 없는"이란 용어는 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 < 0.0000000001 wt% (더욱 바람직하게, 검출가능한 한계치 미만)의 내포 화합물을 함유하는 것을 의미한다.

[0048]

[0048] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 바람직하게 산화제를 포함하지 않는다. 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "산화제가 없는"이란 용어는 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 < 0.0000000001 wt% (더욱 바람직하게, 검출가능한 한계치 미만)의 산화제, 예컨대 과산화수소, 질산염, 요오드산염, 과요오드산염, 차아염소산염, 아염소산염, 염소산염, 과염소산염, 과황산염, 중크롬산염, 과망간산 염, 오존수, 은(II)염, 철(III)염, 과황산염(예를 들어, 암모늄 모노퍼설레이트 및 칼륨 디퍼설레이트) 및 과요오드산염(예를 들어, 과요오드산 칼륨)을 함유하는 것을 의미한다.

[0049]

[0049] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 바람직하게 페옥시 산화제가 없다. 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "페옥시 산화제"란 용어는 과산화수소, 우레아 과산화수소, 페카보네이트염, 벤조일 페옥사이드, 페아세트산, 소듐 페옥사이드, 디-tert-부틸 페옥사이드, 모노퍼설레이트염, 디퍼설레이트염, 및 철(III) 화합물 같은 페옥시 산화제를 의미한다. 본 명세서와 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "페옥시 산화제가 없는"이란 용어는 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 < 0.0000000001 wt%의 페옥시 산화제(더욱 바람직하게, 페옥시 산화제의 검출가능한 한계치 미만)를 함유하는 것을 의미한다.

[0050]

[0050] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법은 바람직하게 기관(여기서 기관은 실리콘 산화물을 포함한다)을 제공하고; pH가 ≥ 10 (더욱 바람직하게, pH 10 내지 12; 가장 바람직하게, pH 10 내지 11)인 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 제공하고; 화학적 기계적 폴리싱 패드에 폴리싱 표면을 제공하고(바람직하게, 여기서 화학적 기계적 폴리싱 패드는 폴리머성 중공 코어 마이크로입자를 함유하는 폴리우레탄 폴리싱 충과 폴리우

레탄 내재 부직(non-woven) 서브패드를 포함한다); 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 폴리싱 표면에 분산하고; 기판에 대하여 폴리싱 표면을 움직이고; 여기서 적어도 일부의 실리콘 산화물을 기판으로부터 제거하여 기판을 폴리싱하는 것을 포함한다.

[0051] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서 폴리싱된 기판은 실리콘 산화물을 포함한다. 기판의 실리콘 산화물은 당분야에서 알려진 적합한 실리콘 산화물; 예를 들어 보로포스포실리케이트 글라스(BPSG), 플라즈마 에칭 테트라에틸 오르토 실리케이트(PETEOS), 열 산화물, 비도핑 실리케이트 글라스, 고밀도 플라즈마(HDP) 산화물일 수 있다.

[0052] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서 사용된 화학적 기계적 폴리싱 패드는 당분야에서 공지된 적합한 폴리싱 패드일 수 있다. 화학적 기계적 폴리싱 패드는 바람직하게 직조 및 부직성 폴리싱 패드로부터 선택될 수 있다. 화학적 기계적 폴리싱 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축률 및 모듈러스의 적합한 폴리머로 제조할 수 있다. 화학적 기계적 폴리싱 패드는 필요하다면 그루브되거나 천공할 수 있다.

[0053] 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에 있어서, 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 화학적 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면에 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이의 경계면에 또는 그에 근접하여 분산된다.

[0054] 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서는: 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉(dynamic contact)을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하고; 여기에서 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ (바람직하게, $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$; 더욱 바람직하게, $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$; 가장 바람직하게, $\geq 2,500 \text{ \AA/min}$)의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후(post)폴리싱 SP1 결점 총수(본 원의 실시예에 기술된 방법에 따라 측정)를 70 이하(바람직하게, 60 이하; 더욱 바람직하게 50 이하)로 구현할 수 있다.

[0055] 바람직하게, 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서는: 화학적 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이 경계면의 동적 접촉을 0.69 내지 34.5 kPa의 하향력으로 생성하는 것을 포함하고; 여기에서 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ (바람직하게, $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$; 더욱 바람직하게, $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$; 가장 바람직하게, $\geq 2,500 \text{ \AA/min}$)의 실리콘 산화물 제거율을 나타내고; 화학적 기계적 폴리싱 조성물은 크기가 $> 0.16 \mu\text{m}$ 인 후폴리싱 SP1 스크래치 총수(본 원의 실시예에 기술된 방법에 따라 측정)를 25 이하(바람직하게, 20 이하; 더욱 바람직하게 15 이하)로 구현할 수 있다.

[0056] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서 사용된 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 함유된 화학식 I(더욱 바람직하게, 화학식 Ia; 더욱 바람직하게, 화학식 Ib; 가장 바람직하게 화학식 Ic)에 따른 첨가제는 바람직하게 실리콘 산화물의 제거율(분당 옹스트롬, \AA/min 으로 측정)에 대해 실질적으로 영향을 미치지 않는다. 즉, 실리콘 산화물 제거율은 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 조성물에서 화학식 I에 따른 첨가제의 포함에 의해 "실질적으로 변화되지 않는다".

[0057] 본 발명의 화학적 기계적 폴리싱 방법에서 사용된 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 함유된 화학식 I(더욱 바람직하게, 화학식 Ia; 더욱 바람직하게, 화학식 Ib; 가장 바람직하게 화학식 Ic)에 따른 첨가제는 폴리싱 결점도 성능을 향상시킨다. 바람직하게, 화학적 기계적 폴리싱 조성물에서 초기 성분으로서 화학식 I(더욱 바람직하게, 화학식 Ia; 더욱 바람직하게, 화학식 Ib; 가장 바람직하게 화학식 Ic)에 따른 첨가제의 포함은 실시예에 기재된 폴리싱 조건 하에서 측정했을 때, 폴리싱 결점도(즉, 후기 CMP/불화수소 스크래치)를 $\geq 25\%$; 더욱 바람직하게 $\geq 30\%$; 가장 바람직하게 $\geq 40\%$ 감소한다. 즉, 바람직하게 다음 식들 중 적어도 하나를 만족한다:

[0058] (i) $(X_0 - X)/X * 100 \geq 25;$

[0059] (ii) $(X_0 - X)/X * 100 \geq 30;$ 및,

[0060] (iii) $(X_0 - X)/X * 100 \geq 40;$

[0061] 상기 식에서, X 는 실시예에 기재된 폴리싱 조건 하에 측정된, 화학식 I에 따른 첨가제를 함유하는 화학적 기계적 폴리싱 조성물의 폴리싱 결점도(즉, 후기 CMP/불화수소 스크래치)이고; X_0 는 화학적 기계적 폴리싱 조성물이 화학식 I에 따른 첨가제를 함유하지 않는 것을 제외하고 동일한 조건 하에 얻어진 폴리싱 결점도(즉, 후기 CMP/불화수소 스크래치)이다.

[0062] 이하, 본 발명의 일부 구체예를 다음 실시예에서 상세하게 기술하였다.

[0063]

비교예 C1-C2 및 실시예 1

[0064]

비교예 C1-C2 및 실시예 1의 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 표 1에 기재된 양으로 성분들을 조합하여 탈이온수로 밸런싱하고 조성물의 pH를 표 1에 기재된 최종 pH로 수산화칼륨을 사용하여 조절하여 제조하였다.

표 1

Ex #	연마제[*] (wt%)	연마제[‡] (wt%)	첨가제 화학식 I (wt%)[§]	BTMAC[⌘] (wt%)	pH
C1	16	--	--	--	10.8
C2	--	16	--	0.4	10.8
1	16	--	0.65	--	10.8

* 연마제 I-Klebosol™ 1630 슬러리, AZ Electronic Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능.

‡ 연마제 II-Klebosol™ 1730 슬러리, AZ Electronic Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능.

§ 3-(1-파리디노)-1-프로판설포네이트 (PPS), Aldrich (CAS Number 15471-17-7)로부터 입수가능.

⌘ 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드 (BTMAC), Aldrich로부터 입수가능.

[0065]

비교예 PC1-PC2 및 실시예 P1

[0066]

화학적 기계적 폴리싱 제거율 실험

[0068]

비교예 PC1-PC2 및 실시예 P1 각각에서 비교예 C1-C2 및 실시예 1에 따라 제조된 화학적 기계적 폴리싱 조성물을 사용하여 이산화규소 제거율 폴리싱 시험을 수행하였다. 구체적으로, 표 1에 나타낸 각각의 화학적 기계적 폴리싱 조성물에 대한 이산화규소 제거율 폴리싱 제거율 실험은 SEMATECH SVTC의 200 mm 블랭킷 1k TEOS 시트 웨이퍼에서 수행하였다. Applied Materials 200 mm Mirra® 폴리싱제가 사용되었다. 폴리싱 실험은 모두 IC1010™ 폴리우레탄 폴리싱 패드(Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.로부터 상업적으로 입수가능)를 20.7 kPa (3 psi)의 하향력, 200 ml/min의 화학적 기계적 폴리싱 슬러리 조성물 유속, 93 rpm의 테이블 회전속도 및 87 rpm의 캐리어 회전속도로 사용하여 수행하였다. Diagrid® AD3BG-150855 다이아몬드 패드 컨디셔너(Kinik Company로부터 상업적으로 입수가능)를 사용하여 폴리싱 패드를 컨디셔닝하였다. 폴리싱 패드를 컨디셔너로 14.0 lbs (6.35 kg)의 하향력을 20분 동안 사용하여 파괴하였다. 폴리싱 패드를 폴리싱 전에 9 lbs (4.1 kg)의 하향력을 10분 동안 사용하여 현지 외(ex situ)에서 추가로 컨디셔닝하였다. 폴리싱 패드는 또한 제자리에서 폴리싱하는 동안 10 sweeps/min으로 폴리싱 패드의 중심으로부터 1.7에서 9.2까지 9 lbs (4.1 kg)의 하향력으로 컨디셔닝되었다. 제거율은 폴리싱 전후의 필름 두께를 49 포인트 스파이럴 스캔과 3 mm 엣지 배제율을 사용하는 KLA-Tencor FX200 계측 장치에 의해 측정하여 결정되었다. 제거율 실험 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

Ex #	화학적 기계적 폴리싱 조성물	TEOS 제거율 (Å/min)
PC1	비교예 C1	2654
PC2	비교예 C2	2796
P1	실시예 1	2627

[0069]

표 3에 기재한 화학적 기계적 폴리싱 조성물의 결점도 성능은 전자주사현미경을 사용하여 폴리싱과 불화수소 후 폴리싱 세척("Pst HF") 후에 측정되었다. Pst-HF 세척 후의 모든 TEOS 웨이퍼는 KLA-Tencor로부터 입수할 수 있는 Surfscan® SP1 결점 검사 시스템을 사용하여 점검하였다. 결점 정보는, 웨이퍼 상의 그의 배위물을 포함하여 KLARF (KLA 결과 파일)에 기록된 다음, KLA-Tencor의 eDR-5200 결점 리뷰 시스템으로 옮겨졌다. 100 결점 이미지의 랜덤 샘플을 선택하고 eDR-5200 시스템으로 리뷰하였다. 100 이미지를 다양한 결점 종류, 예를 들어 채터 마크(chatter mark)(스크래치), 입자 및 패드 잔해로 분류하였다. 100 이미지의 분류 결과에 따라, 웨이퍼 상 스크래치의 총 수를 측정하였다.

표 3

화학적 기계적 폴리싱 조성물	Pst-HF 결집	Pst-HF 스크래치
비교예 C1	71	26
비교예 C2	36	13
실시예 1	49	11

[0071]